

**Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина»**

На правах рукописи

ГАЙНОВ Рамиль Рашитович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТОДАМИ ЯКР И ЯМР**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

КАЗАНЬ – 2010

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина (КГУ)

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент
Дуглав Александр Васильевич

Научный консультант: доктор геолого-минералогических наук, профессор
Пеньков Иван Николаевич

**Официальные
оппоненты:** доктор физико-математических наук, профессор
Тагиров Ленар Рафгатович

кандидат физико-математических наук, с.н.с.
Михалев Константин Николаевич

Ведущая организация: Казанский физико-технический институт
им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН (г. Казань)

Защита состоится «20» мая 2010 года в «14» часов «30» минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском государственном университете им. Ульянова-Ленина по адресу:
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18, Ученому секретарю диссертационного Совета.

Автореферат разослан «___» _____ 2010 года.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



Еремин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. К халькогенидам относят соединения серы, селена и теллура. Значительный интерес к этому классу соединений вызван широким спектром их как практического, так и потенциального использования в различных областях науки, промышленности и техники (см., например, [1-3]):

Во-первых, халькогениды обладают полезными свойствами, (лазерными, оптоэлектронными, пьезо- и сегнетоэлектрическими и др.), исследование которых позволяет выявлять все новые полезные характеристики этих соединений и расширяет перспективу их высокотехнологического применения. Во-вторых, многие халькогениды привлекают особое внимание благодаря наличию разнообразных фундаментальных свойств (например, явления сверхпроводимости, смешанно-валентного состояния ионов переходных металлов и т. д.), изучение которых необходимо в рамках физики конденсированного состояния. В-третьих, данный класс соединений (преимущественно сульфиды и сульфосоли) широко представлен в рудных месторождениях полезных ископаемых, является источником меди, серебра, ртути, железа и др. Более эффективному извлечению указанных полезных компонентов способствует выявление различных тонких технологических свойств халькогенидов, их типоморфизма, а также разработка для этих целей новейших методик исследования и диагностики. В-четвертых, исследования указывают на возможность использования халькогенидов в качестве минералов-индикаторов генезиса оруденения («зондов»), которые раскрывают подробности эволюции месторождений во времени и пространстве. Последнее обстоятельство представляется особенно важным в прикладном аспекте, поскольку оно позволяет значительно повысить эффективность поисковых и геологоразведочных работ (повышение точности, а также уменьшение времени и себестоимости).

Сказанное обуславливает практическую значимость применения методов физики конденсированного состояния в исследовании халькогенидов. В частности, такими методами являются ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР) [4-6]. Благодаря высокой информативности в исследовании электронной структуры, чувствительности к различного рода воздействиям, высокой разрешающей способности в фазовом анализе (вплоть до наноскопических масштабов), возможности исследования поликристаллических веществ и оперативности измерения методы нашли широкое практическое применение.

Целью настоящей работы являлось систематическое экспериментальное исследование методом ЯКР особенностей электронного строения медьсодержащих халькогенидов (валентное состояние меди, обменные взаимодействия, фазовые переходы и др.). В соответствии с этим был определен следующий круг **задач**:

1) экспериментальные исследования методом ЯКР ранее не изученных или недостаточно изученных представителей семейства халькогенидов;

2) выяснение структурно-химических и физических условий, позволяющих исследовать квадрупольные взаимодействия на ядрах Cu в различных комплексах;

3) выявление новых возможностей метода ЯКР в исследовании электронных свойств халькогенидов;

4) выявление основных закономерностей в поведении параметров ЯКР, характерных для медьсодержащих халькогенидов, которые могут быть использованы как в научной, так и практической областях (структурно-фазовый анализ, геологическая разведка и т.д.)

Для выполнения этих задач были выбраны следующие синтетические халькогениды и их природные аналоги (минералы):

а) соединения со структурой ковеллина $\text{Cu}_{1.0}\text{S}$;

б) соединения со структурой теннантита $\text{Cu}_{10}(\text{Fe},\text{Zn})_2[\text{As},\text{Sb}]_4\text{S}_{13}$;

в) ультра- и нанодисперсные частицы биоминералов из серии бинарных сульфидов Cu_{1+x}S ($0 \leq x \leq 1$);

Научная новизна работы определяется следующими основными положениями:

1. Метод ЯКР впервые применен для изучения электронного строения соединений со структурой теннантита $\text{Cu}_{10}(\text{Fe},\text{Zn})_2[\text{As},\text{Sb}]_4\text{S}_{13}$:

1.1 Экспериментально обнаружены сигналы ЯКР от ядер меди, ионы которых входят в состав $[\text{Cu}(\text{II})\text{S}_3]$ -комплексов лавесовских полиэдров структуры теннантита;

1.2 Показано, что температурные зависимости спин-решеточной и поперечной релаксации ядер меди Cu(II) в широком диапазоне температур (4.2÷77 K) могут быть описаны в рамках модели существования в этом соединении источников флуктуирующих полей, время корреляции которых имеет экспоненциальную зависимость от температуры. Предложена модель, согласно которой флуктуации обусловлены неоднородным распределением электронной плотности в кластерах Cu_6S_{13} .

1.3 Температурные зависимости спектроскопических параметров демонстрируют наличие фазового перехода второго рода при температуре около 65 K. Предложен сценарий, согласно которому переход в низкотемпературное состояние сопровождается постепенным замерзанием электронных спинов парамагнитной меди Cu^{2+} в рамках кластеров Cu_6S_{13} в виде беспорядочного магнитного образования, напоминающего по своим свойствам спиновое стекло.

2. Спектроскопия ЯКР впервые привлечена для всесторонних и детальных исследований соединений со структурой ковеллина $\text{Cu}_{1.00}\text{S}$:

2.1 Экспериментально обнаружен низкочастотный сигнал ЯКР от ядер меди в составе тетраэдрических $\text{Cu}(2)\text{S}_4$ -комплексов структуры ковеллина (позиция Cu(2)), что служит прямым доказательством их искажений;

2.2 Экспериментально исследована температурная зависимость ширины спектральной линии ЯКР меди Cu(1) в $\text{Cu}(1)\text{S}_3$ -комплексах, четко демонстрирующая существование фазового перехода при температуре 55 K;

- 2.3 Показано, что температурная зависимость спин-решеточной релаксации ядер меди в позиции Cu(1) при температурах ниже 55 К может быть качественно описана в рамках модели существования в спектре электронных возбуждений этого соединения энергетической щели, что указывает на частичную потерю металлических свойств;
- 2.4 Установлено, что валентное состояние обоих ионов Cu(1) и Cu(2) в ковеллине не может быть описано в рамках строго одновалентной Cu^{1+} или двухвалентной меди Cu^{2+} ; эти ионы находятся в промежуточном состоянии, при котором в ионном остове имеется в среднем не целое (дробное) число электронов n_d ;
- 2.5 Выдвинуто предположение о появлении в ковеллине волн зарядовой плотности (ВЗП), которые могут быть ответственны за существование неустойчивой валентности меди и появление энергетической щели.
3. Метод ЯКР впервые применен для исследований ультра- и нанодисперсных частиц биоминералов, образовавшихся в процессе жизнедеятельности бактерий в органических остатках. На этом примере показана возможность использования спектроскопии ЯКР как одного из немногих методов диагностики ультра- и нанодисперсных частиц широкого круга соединений, что позволит расширить область применения этого метода в структурно-фазовых исследованиях:
- 3.1 Анализ спектров ЯКР при температуре 4.2 К демонстрирует наличие в исследованных образцах как минимум двух структурных фаз биоминералов, одна из которых соответствует фазе ковеллина $\text{Cu}_{1.00}\text{S}$;
- 3.2 Выявлено значительное уширение спектральных линий ЯКР ультра- и нанодисперсных частиц ковеллина по сравнению с линиями ЯКР эталонных образцов данного соединения (как синтетического, так и природного происхождения). Анализ данного обстоятельства дает основания полагать, что подобное уширение взаимосвязано с размерами частиц ковеллина и является характерным признаком их дисперсности;
- 3.3 Полученные результаты могут быть использованы в практической области – для палеогеографических реконструкций и прогнозирования осадочных рудных месторождений.

Защищаемые автором положения:

1. Результаты экспериментальных исследований спектральных и релаксационных характеристик ЯКР для халькогенидов со структурой ковеллина $\text{Cu}_{1.00}\text{S}$ в диапазоне температур 1.5÷300 К, которые продемонстрировали существование фазового перехода, привели к обнаружению необычного поведения электронно-ядерной системы во всем исследованном диапазоне температур и позволили спрогнозировать ряд новых эффектов;
2. Результаты экспериментальных исследований спектральных и релаксационных характеристик ЯКР для халькогенидов со структурой теннантита $\text{Cu}_{10}(\text{Fe},\text{Zn})_2[\text{As},\text{Sb}]_4\text{S}_{13}$ в диапазоне температур 4.2÷210 К, приведшие к обнаружению фазового перехода, установлению его

характеристик и выявлению микроскопической природы флуктуирующих полей;

3. Результаты экспериментальных исследований спектральных и релаксационных характеристик ЯКР биоминералов, содержащих в своем составе ультра- и нанодисперсные частицы бинарных халькогенидов (4.2 К), которые позволили надежно установить существование в этих минералах фазы ковелина CuS и продемонстрировали возможность применения спектроскопии ЯКР в качестве метода нанодиагностики.

Публикации по теме диссертации и апробация работы: Основное содержание работы отражено в шести научных публикациях [A1-A6], в том числе в трех статьях, опубликованных в ведущих международных журналах [A1, A2, A4], в двух статьях в российских журналах [A3, A6] и одном обзоре в виде главы для международного книжного издания [A5]. Работы [A1, A2, A4, A6], удовлетворяют требованиям ВАК. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 10 конференциях [A7-A16].

Личный вклад автора: Участие в разработке темы исследований, выбор объектов для изучения, проведение экспериментов, обработка полученных результатов, их анализ и интерпретация, подготовка статей к публикации (написание и редактирование), а также их обсуждение с рецензентами.

Практическая ценность работы:

1. Проведенная работа позволила выявить ряд новых, ранее неизвестных данных, касающихся локальной структуры, а также электронных и магнитных свойств некоторых халькогенидов меди в широком интервале температур;
2. Применение методов ЯКР и ЯМР в изучении кристаллохимических аспектов показало их бóльшую информативность по сравнению с некоторыми традиционными методами исследования халькогенидов меди (например, рентгенографии, ЭПР);
3. Проведенные исследования демонстрируют возможность применения спектроскопии ЯКР в качестве метода нанодиагностики.

Достоверность работы определяется использованием проверенного экспериментального оборудования и качественными образцами, протестированными методиками получения и обработки результатов, а также сопоставлением полученных результатов с данными других исследователей, выявленными с использованием родственных и иных методов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списков авторской и цитируемой литературы, изложена на 150 страницах, включая 19 рисунков и 4 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы, ставятся цели и задачи исследования, формулируются положения, составляющие научную и практическую значимость проведенных исследований.

Первая глава содержит описание основных элементов теории ЯКР и ЯМР (раздел 1.1), используемой аппаратуры (раздел 1.2) и методики экспериментов (раздел 1.3).

Вторая глава посвящена исследованию сверхпроводящих халькогенидов со структурой ковеллина $\text{Cu}_{1.00}\text{S}$. В разделе 2.1 содержится очень краткое описание основных особенностей данной группы соединений (в частности, кристаллохимическое родство с высокотемпературными сверхпроводниками), их место в ряду других халькогенидов, обозначаются основные неразрешенные проблемы в структурно-химических и физических свойствах. В разделе 2.2

приводится химический состав и кристаллическая структура халькогенидов группы теннантита (см. рис. 1). Основу структуры ковеллина CuS при комнатной температуре составляет гексагональный трехслойный пакет A_1BA_2 (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$, $a = 3.7938 \text{ \AA}$, $c = 16.341 \text{ \AA}$, $z = 6$) [7,8]. Слои A_1 и A_2 образуются тетраэдрами $\text{Cu}(2)\text{S}_4$. Слой B представляет собой сетку из треугольников $\text{Cu}(1)\text{S}_3$, в центрах которых находятся атомы $\text{Cu}(1)$. Кристаллографическая ось c кристалла проходит вдоль оси симметрии тетраэдров. Между собой пакеты соединены посредством коротких (2.09 \AA) связей S-S (радикалы S_2^{-2}), образующих основания тетраэдров. Расстояния $\text{Cu}(2)\text{-S}$ в тетраэдрах равны 2.30 \AA (три связи при

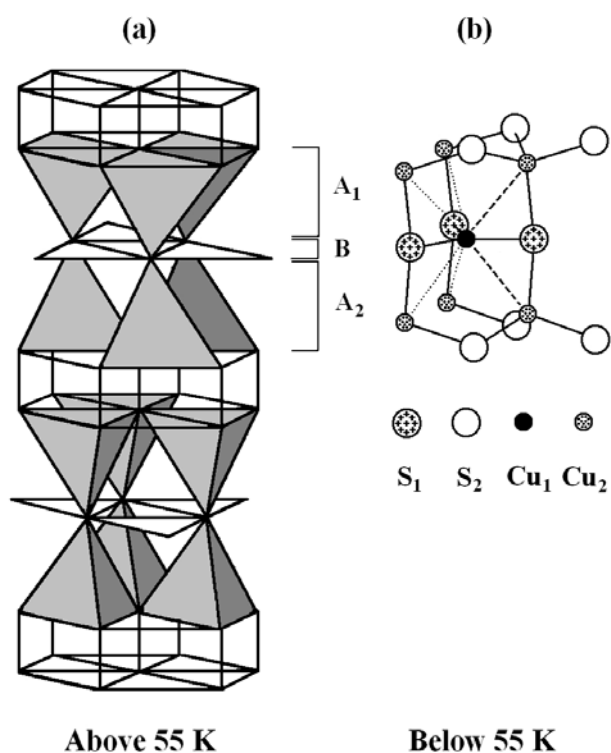


Рис. 1. Кристаллическая структура ковеллина CuS при температурах выше 55 K (a) и ниже 55 K (b).

основании) и 2.34 \AA (связь при вершине). В комплексе $\text{Cu}(1)\text{S}_3$ длины связей $\text{Cu}(1)\text{-S}$ одинаковы и равны 2.19 \AA . С помощью рентгеноструктурного анализа и нейтронной дифракции было установлено существование структурного фазового перехода второго рода при температуре около $T_{PT} = 55 \text{ K}$ (рис. 1) [8]. Эта низкотемпературная фаза имеет орторомбическую симметрию ($Cmcm$), а сам фазовый переход может быть представлен как сдвиг слоя B по отношению к тетраэдрам слоев A_1 и A_2 по направлению, перпендикулярному

кристаллографической оси c . В результате такого смещения комплексы $\text{Cu}(1)\text{S}_3$ и $\text{Cu}(2)\text{S}_4$ деформируются и становятся разносторонними.

В разделе 2.3 собраны основные литературные данные по халькогенидам группы ковеллина: сведения по электрическому сопротивлению, эффекту Холла, магнитной восприимчивости, теплоемкости, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ряд других, а также результаты теоретических расчетов. Заключается, что эти сведения дают представление о ковеллине преимущественно на макроскопическом уровне, характеризуются неполнотой и разрозненностью, а местами – противоречат друг другу. В этом же разделе приводится описание более ранних исследований CuS методами ЯКР и ЯМР [9,10], однако они не лишены серьезных недостатков и не проливают свет на особенности строения и свойства этого соединения. Неразрешенными вопросами оставались: валентное состояние ионов меди и их распределение по структуре, природа фазового перехода, влияние слоистой структуры на электронную динамику, малоизученность физических свойств при $T < T_{PT}$.

В разделе 2.4 формулируются основные цели исследований халькогенидов группы теннантита и задачи, решаемые в данной главе диссертации. Раздел 2.5 содержит краткое описание исследованных соединений. Объектами исследования послужили два образца ковеллина CuS : искусственный (образец 1) и природный (образец 2).

В разделе 2.6 приводятся экспериментальные результаты, полученные при исследовании обоих образцов. Было обнаружено, что спектр ЯКР в ковеллине состоит из двух дублетов (т.е. двух пар линий, соответствующих резонансу на ядрах изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu , рис. 2) на частотах: 1.87 МГц и 1.73 МГц («низкочастотный» дублет) и 14.88 МГц и 13.77 МГц («высокочастотный» дублет).

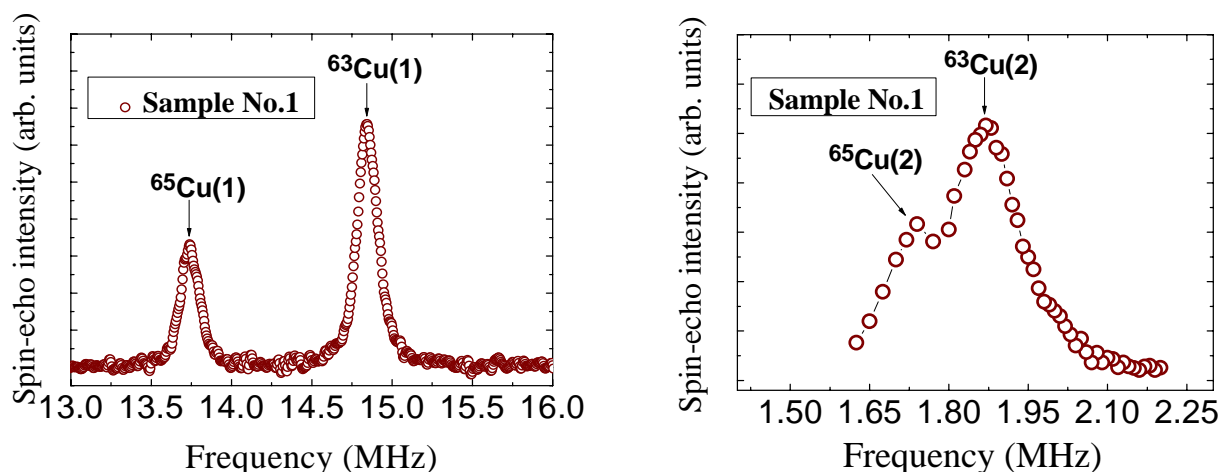


Рис. 2. Левый график: высокочастотный спектр ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ в CuS (образец № 2) при 4.2 К. Правый график: низкочастотный спектр ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ в CuS (образец № 2) при 4.2 К. Спектры образца № 1 идентичны и здесь не показаны. На обоих графиках стрелки указывают на положения сигналов ^{63}Cu и ^{65}Cu .

Зависимость частоты ЯКР «высокочастотной» меди ^{63}Cu от температуры представлена на **рис. 3**. В целом, по мере понижения температуры частота ЯКР $^{63}\nu_Q$ постоянно возрастает, что

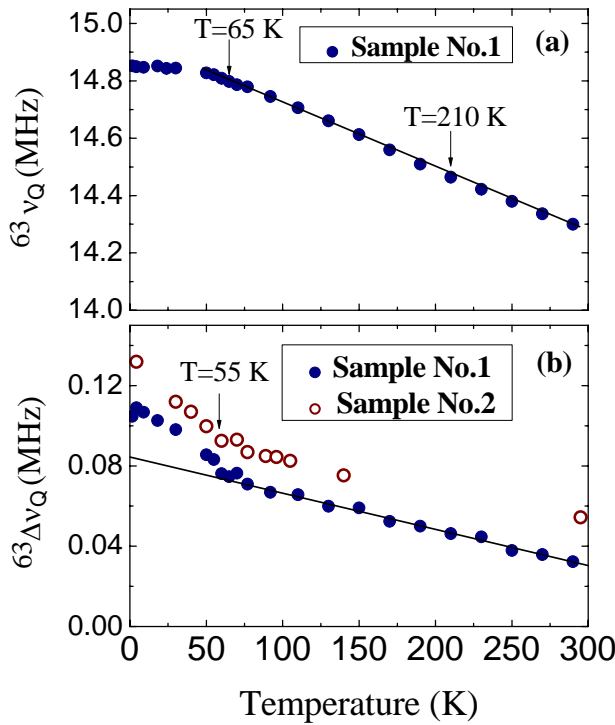


Рис. 3. (а): Температурная зависимость частоты ЯКР $^{63}\nu_Q$ для высокочастотной меди (образец №1) позиции Cu(1). Сплошная линия показывает аппроксимацию выражением 2.1 (см. раздел 2.7). (б): Температурная зависимость ширины линии ЯКР $^{63}\Delta\nu_Q$ для высокочастотной меди (образцы №1 и № 2).

она очень слабо зависит от температуры, однако при дальнейшем понижении температуры ($T < 55$ K) величина $(T \cdot T_I)^{-1}$ резко уменьшается, и при $T < \approx 8$ K начинает снова возрастать. Важно отметить, что и T_I^{-1} , и величина $(T \cdot T_I)^{-1}$, полученные для низкочастотной меди, демонстрируют аналогичные температурные зависимости, что и в случае меди в позиции меди Cu(1), хотя абсолютные значения времен релаксации несколько отличаются.

В разделе 2.7 проводится анализ экспериментальных результатов, их обсуждение и интерпретация. Рассмотрение полученных данных начинается с анализа природы градиентов электрического поля (ГЭП) в кристалле. Наличие двух линий для каждого изотопа меди (**рис. 2**) позволяет отнести наблюдаемые в CuS спектры ЯКР к двум кристаллографически независимым позициям меди в структуре: Cu(1) и Cu(2). Применение концепции координационного числа и интерпретация спектров ЯМР, полученных ранее другими исследователями, а также спектров ЯКР, приводят к заключению, что высокочастотные сигналы ЯКР должны принадлежать трехкоординированной

указывает на отсутствие серьезных аномалий. Однако обращают на себя внимание перегибы в ходе этой зависимости при 65 K и 210 K. Как видно на **рис. 3**, ширина линии ЯКР $^{63}\Delta\nu_Q$ при $55 < T < 210$ K уменьшается линейно с понижением температуры, однако при $T < 55$ K наблюдается значительно более резкое увеличение ширины линии, которая достигает величины 130 кГц при 4.2 K.

Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации T_I^{-1} ядер высокочастотной меди и величины $(T \cdot T_I)^{-1}$ в искусственном образце CuS представлена на **рис. 4**. В целом, с повышением температуры величина T_I^{-1} линейно растет во всем исследованном диапазоне температур. Величина $(T \cdot T_I)^{-1}$ показывает следующее поведение: в интервале от 290 K до $T_{PT} = 55$ K

меди Cu(1), а низкочастотные сигналы – четырехкоординированной Cu(2).

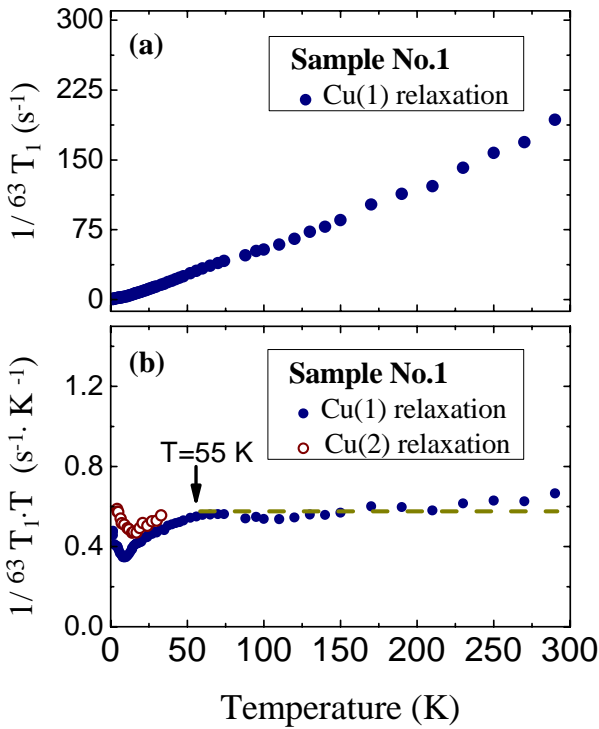


Рис. 4. (а): Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации T_1^{-1} для меди в позиции Cu(1) (образец №1). (б): Температурные зависимости величины $(T \cdot T_1)^{-1}$ для позиций меди Cu(1) и Cu(2) (образец №1).

Cu(1) и Cu(2), полученные ранее другими исследователями при изучении спектров ЯМР [10]. Отмечается, что величины магнитных сдвигов K для Cu(1) и Cu(2) сильно отличаются: величина $K(\text{Cu}(2))$ приблизительно постоянна во всем температурном интервале 1.5-300 К и варьируется в пределах 0.04-0.16 %, а $K(\text{Cu}(1))$ имеет anomalous отрицательное значение, например -0.57 % при 60 К и -1.4 % при 15 К. Однако авторы приведенных исследований не дают никаких пояснений по поводу происхождения таких разных магнитных сдвигов и ограничиваются только констатацией необычных результатов. В данном разделе указывается, что магнитный сдвиг необходимо разбить на три вклада [11]:

$$K = K_s + K_{orb} + K_d(T). \quad (1)$$

Первый член K_s – сдвиг Найта. K_{orb} – орбитальный вклад, обусловленный наличием орбитального магнитного поля. K_d – вклад за счет локального поля, создаваемого d -электронами, которые могут поляризовать внутренние s -оболочки (а также s -электроны проводимости) и тем самым вносить вклад в общий сдвиг (эффект поляризации остова). Выражение для K_d имеет вид:

$$K_d = -\frac{1}{\mu_B} H_{cp} \chi_d = -2\mu_B H_{cp} N_d(E_F), \quad (2)$$

Анализ полученных результатов показывает, что решеточный вклад является доминирующим в формировании ГЭП на ядрах Cu(2), однако при рассмотрении ГЭП на ядрах Cu(1) необходимо принимать во внимание одновременно два близких по значению вклада: и решеточный, и валентный. Установлено также, что anomalous сокращение расстояний Cu(1)-S по сравнению со средней величиной, характерной для тригональной координации в других халькогенидах, должно соответствовать более сильному перекрыванию $3d$ - и/или $4p$ -орбиталей иона Cu и орбиталей иона S, что обуславливает понижение величины тензора ГЭП и частоты ЯКР меди Cu(1) в ковеллине по сравнению с другими халькогенидами меди.

Далее анализируются данные по магнитному сдвигу K на ядрах

где H_{cp} – поле поляризации остова, $N_d(E_F) = \chi_d/2\mu_B^2$ – плотность электронных d -состояний вблизи энергии Ферми E_F , χ_d – спиновая восприимчивость электронов в d -зоне. Восприимчивость χ_d зависит от температуры, а вклад K_d не обязательно должен иметь тот же знак, что и найтовский сдвиг K_s : во многих переходных металлах полный магнитный сдвиг K отрицателен. Вклад K_d пропорционален числу неспаренных d -электронов, и поэтому его экспериментальное обнаружение четко указывает на существование сильных связей переходный металл – лиганд (Cu-S). Кроме того, анализ указанного разделения магнитного сдвига (**выражение 1**) приводит к выводу о том, что ковеллин CuS не может рассматриваться как металл в «простом» приближении, при котором волновая функция, описывающая состояние системы, имеет ярко выраженный s -характер; его зонная структура сложна и характеризуется наличием как минимум двух зон s - и d -типа.

В этом же разделе изучается вопрос о необычном поведении скорости ядерной спин-решеточной релаксации T_I^{-1} (**рис. 4**). Указывается, что при рассмотрении $T_I^{-1}(T)$, по аналогии с магнитным сдвигом, необходимо принимать во внимание три процесса релаксации. Один из них обусловлен контактным взаимодействием ядер с s -электронами (время релаксации T_{Is}), два других – орбитальным взаимодействием (T_{Iorb}) и контактным взаимодействием через поляризацию остова d -электронами (T_{Id}) [11], т.е. общее выражение для спин-решеточной релаксации приобретает вид:

$$\frac{1}{T_I} = \frac{1}{T_{Is}} + \frac{1}{T_{Iorb}} + \frac{1}{T_{Id}}. \quad (3)$$

В частности, произведенные оценки показывают, что даже в диапазоне температур 55–290 К, где наблюдается линейная зависимость $T_I^{-1}(T)$ (**рис. 4**), закон Корринги, типичный для большинства металлов, не выполняется, а релаксация для обеих позиций меди во многом обусловлена влиянием d - и p -электронов.

Особое внимание обращается на поведение ядерной спин-решеточной релаксации T_I^{-1} при $T < T_{PT}$. Действительно, величина $(T_I \cdot T)^{-1}$ для ядер меди Cu(1) резко уменьшается в области температур 8–55 К (**рис. 4**), что является крайне удивительным фактом, поскольку ковеллин CuS обладает металлическими свойствами вплоть до перехода в сверхпроводящее состояние при $T_C \approx 1.6$ К, и нет никаких оснований для нарушения соотношения $T_I \cdot T = \text{константа}$. Данная зависимость релаксации от температуры указывает на так называемое «щелевое» поведение. Подобное («щелевого» или «псевдощелевого» типа) поведение повсеместно наблюдается в ВТСП, в таких, например, как $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (YBCO) или $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ (BPBO) [12]. Появление щели/псевдощели объясняется понижением плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми $N(E_F)$ и обнаруживается в большинстве ВТСП при температурах ниже некоторой температуры $T^* > T_C$ [12]. Согласно теории металлов [11], существует простая взаимосвязь между величиной скорости ядерной релаксации и плотностью состояний: $(T_I \cdot T)^{-1} \sim [N(E_F)]^2$. Поэтому резкое уменьшение величины $(T_I \cdot T)^{-1}$ в ВТСП и CuS с понижением температуры

естественно связывается с падением плотности состояний $N(E_F)$. В работе обсуждаются некоторые сценарии для объяснения псевдощелевых аномалий, однако в случае CuS (по сравнению с ВТСП) ситуация значительно усложняется в связи с необходимостью принимать во внимание сразу три канала релаксации (**выражение 3**). Падение величины $(T_I \cdot T)^{-1}$ в CuS не обязательно должно быть обусловлено только резким уменьшением плотности электронных s -состояний $N_s(E_F)$, что и происходит в случае ВТСП, оно вполне может быть обусловлено аномальной температурной зависимостью плотности d -состояний $N_d(E_F)$.

Другим важным экспериментальным фактом, обсуждаемом в данном разделе, является сходство в поведении величин $(T_I \cdot T)^{-1}$ для обеих позиций меди Cu(1) и Cu(2) (**рис. 4**). Во всем исследованном интервале температур ($T < T_{PT}$), где наблюдается необычный ход произведения $(T_I \cdot T)^{-1}$, отношение времен спин-решеточной релаксации приблизительно постоянно и равно ${}^{Cu(1)}T_I / {}^{Cu(2)}T_I \approx 1.2$. Этот факт говорит о том, что каков бы ни был механизм релаксации в ковеллине CuS при $T < T_{PT}$, зона проводимости для электронов, вызывающих релаксацию ядер Cu(1) и Cu(2), является общей. Эти результаты доказывают, что движение электронов проводимости в CuS в случае квазидвумерного приближения при $T < T_{PT}$ имеет место не только в направлении вдоль «плоских» комплексов $Cu(1)S_3$ (**рис. 1**) в виде так называемого «двумерного моря» [13], но и также между позициями обоих ядер Cu(1) и Cu(2), образуя тем самым своеобразные «волны» в этом «море».

Данный раздел содержит также обсуждение вопроса о валентном состоянии ионов меди Cu(1) и Cu(2), а также проблемы возникновения в электронной структуре CuS волн зарядовой плотности (ВЗП). С одной стороны, сигналы в спектрах ЯКР меди достаточно узкие (110 кГц при 4.2 К), что дает основание исключить существование в структуре CuS двухвалентной парамагнитной меди Cu^{2+} (электронная конфигурация $3d^9$, электронный спин $S = 1/2$). Действительно, из литературных источников известно, что в структуре CuS парамагнитная медь, в отличие от одновалентной диамагнитной меди Cu^{1+} (электронная конфигурация $3d^{10}$, $S = 0$), должна отсутствовать. В тоже время, из данных по отрицательному магнитному сдвигу K для Cu(1) следует, что на валентной оболочке Cu(1) присутствуют неспаренные d -электроны. Отсюда следует, что валентное состояние ионов меди формально должно быть промежуточным, т.е. между Cu^{1+} и Cu^{2+} . В работе обсуждаются некоторые возможности наблюдения сигналов ЯКР меди в случае промежуточного состояния ионов меди [14], а также механизмы, которые позволяют значительно сузить спектральные линии ЯКР. Указывается, что в случае CuS таким механизмом может быть обменное взаимодействие между ионами Cu(1) и Cu(2) посредством «мостикового» атома лиганда S(1) (суперобменное взаимодействие). Флуктуации электронной плотности в рамках подобного взаимодействия, таким образом, происходят вдоль цепочки связей Cu(1)-S(1)-Cu(2) (данное обстоятельство подтверждается данными по ядерной релаксации), и приводят к тому, что в ионном остове Cu имеется в среднем не целое (дробное) число электронов n_d . Другим экспериментальным фактом,

имеющим отношение к флуктуациям в распределении зарядов между ионами меди Cu(1) и Cu(2), является необычная температурная зависимость частоты ЯКР меди Cu(1) (рис. 3). Для описания хода кривой ${}^{63}\nu_Q$ в диапазоне температур 65-300 К мы аппроксимировали экспериментальную зависимость следующим выражением:

$$\nu_Q(T) = \nu_Q(0) \cdot (1 - a \cdot T^b). \quad (4)$$

Здесь $\nu_Q(0)$, a и b – параметры аппроксимации, которые оказались следующими: $\nu_Q(0) = (14.95 \pm 0.02)$ МГц, $a = (1.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ МГц/К и $b = (0.98 \pm 0.05)$. Большинство металлов демонстрируют так называемый закон «трех-вторых» [15], т.е. частота ЯКР должна понижаться с уменьшением температуры не линейно (как в CuS, параметр $b \approx 1$), а в соответствии с выражением 4, где параметр $b \approx 3/2$. Однако подобные необычные зависимости частоты ЯКР (точнее, ГЭП) имеют место в случае смешанно-валентных металлов (например, EuCu_2Si_2 [15]), которые характеризуются, в частности, неустойчивым валентным состоянием ионов переходных металлов. В разделе обсуждается вопрос о принадлежности ковеллина CuS к смешанно-валентным металлам, а также возможность возникновения в его электронной структуре волн зарядовой плотности (ВЗП) при $T < T_{PT}$.

Третья глава посвящена исследованию халькогенидов со структурой $\text{Cu}_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2[\text{As}, \text{Sb}]_4\text{S}_{13}$. В разделе 3.1 содержится очень краткое описание основных особенностей данной группы соединений, их место в ряду других халькогенидов, указываются неразрешенные проблемы в кристаллохимии и физико-химических свойствах. В разделе 3.2 приводится кристаллическая структура халькогенидов группы теннантита и их состав (см. также рис. 5).

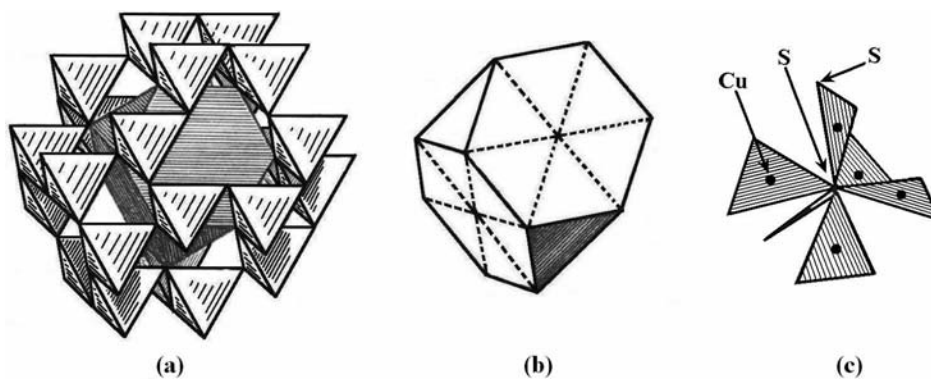


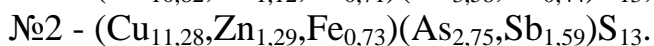
Рис. 5. Кристаллическая структура халькогенидов группы теннантита $\text{Cu}_{12}[\text{As}, \text{Sb}]_4\text{S}_{13}$. Более полное описание дается в тексте автореферата.

Кристаллы данной группы обладают элементарной ячейкой кубической симметрии: пространственная группа $T_d^6\text{-I}43m$; $Z=2$ [16]. Их структура может быть представлена в виде каркаса из $[\text{Cu(I)S}_4]$ -тетраэдров, соединенных вершинами и направленных в одну сторону (рис. 5a). Компоновка тетраэдров такова, что внутри образуются полости в виде так называемых «лавесовских полиэдров», т.е. усеченных тетраэдров (рис. 5b). В каждом лавесовском полиэдре размещаются шесть атомов меди, каждый из которых находится в окружении трех атомов серы ($[\text{Cu(II)S}_3]$, рис. 5c). Атомы мышьяка As и сурьмы

Sb приурочены к центрам граней лавесовского полиэдра (кластера Cu_6S_{13}) и образуют тригональные комплексы $[\text{As}(\text{Sb})\text{S}_3]$ (не показаны). Межатомные расстояния приводятся в работах [17]. Примеси Fe, Zn, Hg и др. локализуются в позиции $[\text{Cu}(\text{I})\text{S}_4]$ [16].

В разделе 3.3 представлен краткий обзор по существующему в литературе фактическому материалу, касающемуся электронных свойств халькогенидов со структурой теннантита: сведения по магнитной восприимчивости, теплоемкости, данные по рентгеновской фотоэлектронной и мессбауэрской спектроскопии, электронному парамагнитному резонансу (ЭПР) и некоторые другие. Делается вывод о том, что многие детали в строении и свойства халькогенидов изучены недостаточно хорошо, а имеющиеся данные противоречивы. Известно, например, что помимо диамагнитной одновалентной меди Cu^{1+} в соединениях данной группы также содержится парамагнитная двухвалентная медь Cu^{2+} , однако ее распределение по структурным позициям оставалось неясным. В последних исследованиях было найдено, что в искусственных кристаллах, в отличие от природных образцов, наблюдается фазовый переход при $T_{PT} = 83$ К. Природа этого фазового перехода также оставалась невыясненной, хотя было показано, что, скорее всего, высокотемпературная фаза ($T > T_{PT}$) характеризуется наличием парамагнитных кластеров, состоящих из двух ионов Cu^{2+} (Cu^{2+} -димеры). Однако не были установлены ни происхождение, ни особенности Cu^{2+} -димеров, также как и не было выявлено влияние этих димеров на фазовый переход.

В разделе 3.4 формулируются основные цели исследований халькогенидов группы теннантита и задачи, решаемые в данной главе диссертации. Раздел 3.5 содержит краткое описание исследованных соединений. Объектами изучения послужили два природных поликристаллических образца из Березовского золоторудного месторождения (Средний Урал): теннантит (№1), теннантит-тетраэдрит (№2). Состав образцов отражен в формулах:



В разделе 3.6 приводятся экспериментальные результаты, полученные при исследовании обоих природных образцов. Спектральные линии ЯКР образца №1 при $T = 77$ К, представленные на рис. 6, характерны для ядер со спином $I = 3/2$. Спектры состоят из двух линий, соответствующих резонансу на ядрах изотопов ^{63}Cu (21.81 МГц) и ^{65}Cu (20.18 МГц). Наличие одной линии для каждого изотопа позволяет отнести наблюдаемые в теннантите спектры ЯКР к только одной кристаллохимической позиции меди в структуре. Сигналы ЯКР меди наблюдаются, как правило, от ядер одновалентной (диамагнитной) Cu^{1+} . Как следует из структуры, атомы меди присутствуют одновременно и в каркасе, и в лавесовском полиэдре. Если ядро с квадрупольным моментом находится в поле электрических зарядов кубической симметрии (например, в тетраэдре и октаэдре), градиент электрического поля (ГЭП) на этих ядрах равен нулю, поэтому сигнал ЯКР отсутствует. Таким образом, предположение о $[\text{Cu}(\text{I})\text{S}_4]$ -тетраэдрах каркаса как возможных резонансных центрах отпадает и остается единственный центр – тригональная группа $[\text{Cu}(\text{II})\text{S}_3]$ в структурах

лавесовского полиэдра. Поиск сигналов в образце №2 также оказался успешным, однако в этом же

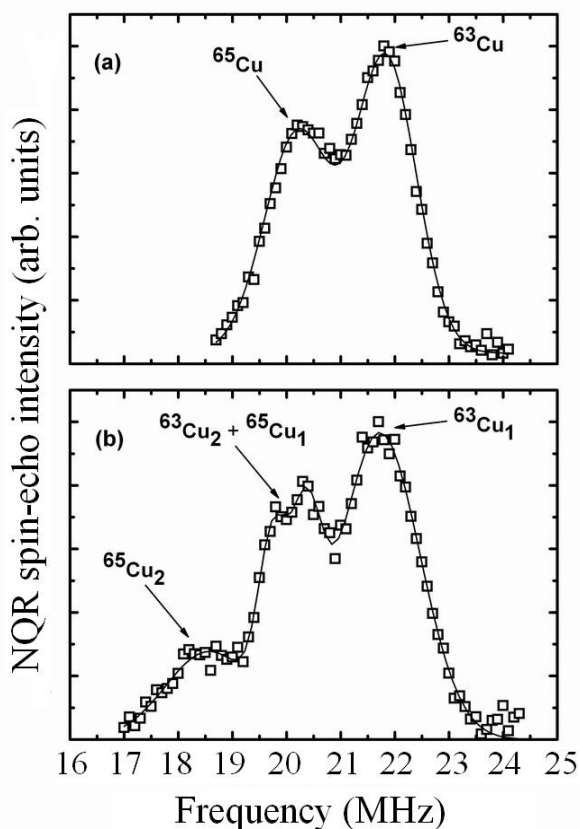


Рис. 6. Спектры ЯКР образца №1 (верхний рисунок, а) и образца №2 (нижний рисунок, б), полученные при $T = 77$ К. Более детальное пояснение дается в тексте автореферата.

диапазоне частот было выявлено четыре сигнала ЯКР (рис. 6.), причем частоты ЯКР двух линий ($^{63,65}\text{Cu}_1$) совпадают с теми, что наблюдаются в образце №1. Соотношение квадрупольных частот остальных двух линий $^{63,65}\text{Cu}_2$ (18.48 и 19.97 МГц) указывает на то, что они также принадлежат ядрам меди. Существование четырех линий в образце №2 указывает на проявление фазовой неоднородности. В диссертации рассматриваются различные механизмы структурно-фазового расслоения в данной группе халькогенидов. Есть основания полагать, что дополнительные линии принадлежат родственной теннантиту (идеальная формула $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) структурной фазе – тетраэдриту ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). При дальнейших исследованиях спектроскопических и

динамических параметров, мы сконцентрировали свое внимание только на той меди, чьи линии ЯКР являются общими для обоих образцов (20.18 и 21.81 МГц).

Зависимость частоты ЯКР ^{63}Cu от температуры для обоих образцов представлена на рис. 7. Обращает на себя внимание перегиб в ходе этой зависимости около 65 К. Обычно по мере понижения температуры в большинстве диамагнитных соединений частота ЯКР постоянно возрастает. Объясняется такая зависимость усредняющим эффектом на ГЭП тепловых колебаний решетки (эффект Байера) [4]. Такая зависимость прослеживается до температуры 65 К, ниже которой становится обратной. Таким образом, весь изученный температурный диапазон можно разделить на два участка: 4.2-65 К и 65-210 К. Необычное поведение ядерной квадрупольной частоты сопровождается резким уширением спектральной линии ЯКР ^{63}Cu ниже 65 К (спектральные линии ЯКР хорошо описываются кривой гауссовой формы), рис. 7. При температурах выше 65 К ширина линии ЯКР практически не меняется и приблизительно равна 1 МГц.

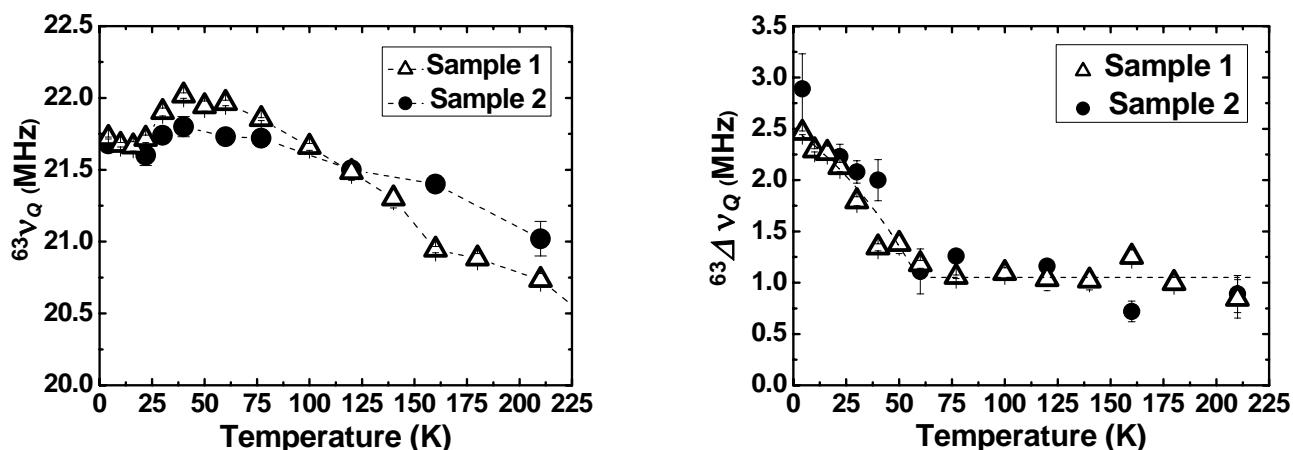


Рис. 7. Температурные зависимости частоты ЯКР меди (a) и ширины линии ЯКР меди (b) для обоих образцов. Черные точки – образец №1, треугольники – образец №2.

Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации T_1^{-1} ядер меди в образце №1 представлена на рис. 8. Привлекает внимание ярко выраженный пик при 24 К. Другой интересный эффект в ходе температурной зависимости T_1^{-1} проявляется в диапазоне 80-150 К.

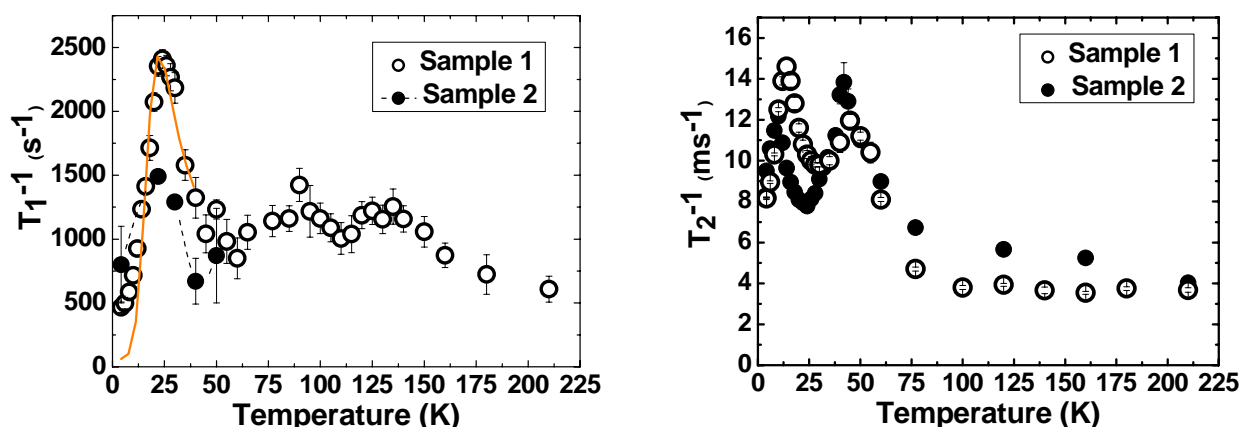


Рис. 8. Температурные зависимости скорости ядерной спин-решеточной релаксации (a) и ядерной поперечной релаксации (b) меди Cu(II) для обоих образцов. Черные точки – образец №1, треугольники – образец №2.

Аналогичная зависимость имеет место и в случае образца №2 (рис. 8). Однако здесь появляется второй, дополнительный центр меди, с линейной температурной зависимостью скорости спин-решеточной релаксации, указывающей (график приводится в диссертации) на проявление металлической проводимости. Наличие максимумов в T_1^{-1} является характерной чертой существования в электронной структуре соединения флуктуирующих полей, частота и амплитуда флуктуаций которых зависит от температуры [18]. Низкотемпературная аппроксимация была выполнена с помощью следующей функции:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\Delta^2 \cdot \tau_c}{1 + \omega_n^2 \cdot \tau_c^2} + C \cdot T^{1/2}. \quad (5)$$

Первое слагаемое в выражении отражает релаксацию ядер благодаря флуктуациям магнитных полей или ГЭП, соответственно параметр Δ равен либо $\gamma_n \cdot H_I$ в случае магнитного механизма релаксации, либо $Q \cdot A/h$ – в случае квадрупольного, H_I and A – амплитуды соответствующих полей, ω_n – частота ЯКР, τ_c – время корреляции. Данный член приобретает максимальное значение при условии $\omega_n \cdot \tau_c = 1$ (в нашем случае, это условие соблюдается при $T = 24$ К). Второе слагаемое описывает релаксацию, характерную для большинства полупроводников, C – константа.

Обычно время корреляций τ_c связывают с величиной потенциального барьера по соотношению Аррениуса:

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{ACT}}{T}\right), \quad (6)$$

где E_{ACT} – величина потенциального барьера.

Применение **выражения 5** в комбинации с **формулой 6** привело к следующим результатам (аппроксимирующая линия показана на **рис. 8**): $\Delta/2\pi = (128 \pm 4)$ кГц, $E_A = (65 \pm 3)$ К, $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-10}$ с, $C = 20 \text{ К}^{-1/2} \text{ с}^{-1}$.

Температурная зависимость скорости ядерной поперечной релаксации меди T_1^{-2} для обоих образцов представлена на **рис. 8**. В этой зависимости наблюдаются два ярко выраженных максимума, подобные тем, которые есть в температурной зависимости спин-решеточной релаксации: около 14 и 45 К (образец №1) и около 10 и 42 К (образец №2).

Известно, что если флуктуации определяются временем корреляции $\tau_c(T)$, то наблюдаемый максимум в температурной зависимости $T_2^{-1}(T)$, должен быть связан с пиком в зависимости $T_1^{-1}(T)$. Согласно теории, данный максимум должен наблюдаться при температуре, при которой $\Delta \cdot \tau_c \sim 1$. Поскольку величина $\Delta/2\pi$ (равная, как следует из вышеописанной аппроксимации, 128 кГц) на два порядка меньше частоты ЯКР ($\omega_n/2\pi \approx 20$ МГц), максимум в зависимости $T_2^{-1}(T)$ должен наблюдаться при более низких температурах, чем соответствующий ему максимум в зависимости $T_1^{-1}(T)$. Требуемое соотношение $1/\tau_c \sim \Delta$ соблюдается при $T \approx 8$ К. Действительно, подобный максимум четко прослеживается при температуре 10 К в случае образца №2 и 14 К в случае образца №1 (**рис. 8**). Таким образом, можно заключить, что низкотемпературные максимумы в зависимостях $T_1^{-1}(T)$ и $T_2^{-1}(T)$ обоих образцов, наблюдающиеся при 24 К и 10-14 К, соответственно, взаимосвязаны между собой и отражают существование в электронной структуре исследуемых халькогенидов источников флуктуирующих полей, энергия активация E_{ACT} которых составляет 65 К.

В разделе **3.7** проводится анализ экспериментальных результатов, их обсуждение и интерпретация. Характерными признаками фазовых переходов являются [4]: 1) изменение мультиплетности спектра ЯКР, 2) скачок частоты ЯКР или изменение наклона кривой температурной зависимости частоты ЯКР,

3) изменение ширины линии ЯКР, 4) изменение времен релаксации T_1 и T_2 . Практически все указанные черты прослеживаются и в случае исследованных образцов теннантита (рис. 7 и рис. 8), что служит убедительным доказательством наличия в электронной структуре халькогенидов группы теннантита фазового перехода при $T_{PT} = 65$ К. На основе анализа полученных экспериментальных результатов и их сопоставления с литературными данными заключается, что именно электронные спины парамагнитной меди Cu^{2+} являются первопричиной возникновения в электронной структуре халькогенидов флуктуирующих полей.

Дальнейшее обсуждение природы фазового перехода при $T_{PT} = 65$ К тесно связано с проблемой распределения двухвалентной парамагнитной меди Cu^{2+} по структурным позициям. Из формульного учета зарядового баланса в общей химической формуле $(\text{Cu}_{10})^{1+}(\text{Cu}_2)^{2+}[\text{X}_4]^{3+}(\text{S}_{13})^{2-}$ вытекает [16], что два иона двухвалентной меди должны распределяться по 12 структурным позициям, из которых 6 являются тригональными комплексами $[\text{Cu}(\text{II})\text{S}_3]$, размещенными в лавесовском полиэдре Cu_6S_{13} (рис. 5с), другие 6 – в тетраэдрических комплексах $[\text{Cu}(\text{I})\text{S}_4]$ каркаса (рис. 5а). Эти два иона Cu^{2+} , согласно анализу спектров ЭПР (раздел 3.3.), образуют при высоких температурах ($T > T_{PT}$) кластеры, состоящие из обменно-связанных димеров $\text{Cu}^{2+}\text{-S-Cu}^{2+}$. На основе анализа данных по ЯКР, ЭПР и сравнения различных кристаллохимических моделей замещения двухвалентной меди в природных образцах на магнитные и немагнитные примеси делается вывод о том, что подобные кластеры должны быть локализованы в лавесовских полиэдрах. Последнее обстоятельство позволяет качественно объяснить природу флуктуирующих полей. Из сказанного выше следует, что лишь 2 из 6 входящих в лавесовский полиэдр ионов меди имеют валентность 2+ (электронная конфигурация $3d^9$, электронный спин $S = 1/2$), остальные одновалентны ($3d^{10}$, $S = 0$). Наличие общего для всех шести ионов меди центрального мостикового атома серы (рис. 5с) способствует возникновению миграции электронных дырок, определяющих парамагнетизм двухвалентной меди, по этим 6 эквивалентным позициям. Последнее фактически означает, что электронный магнитный момент меди Cu^{2+} мигрирует по полиэдру, создавая вокруг, в том числе и на ядрах меди Cu^{1+} , ЯКР которых и наблюдается, переменное (флуктуирующее) поле. Согласно этому сценарию, под временем корреляции τ_c надо понимать время, в течение которого электронная дырка пребывает в окрестности позиции меди $\text{Cu}(\text{II})$. При низких температурах частота флуктуаций (или частота корреляции $1/\tau_c$) понижается до частот порядка частоты ЯКР (~ 20 МГц), что приводит к ускорению продольной релаксации ядер меди (скорость релаксации T_1^{-1} достигает максимума, в нашем случае, при $T \approx 24$ К). При дальнейшем уменьшении температуры частота флуктуаций уменьшается до частот порядка десятка килогерц, и флуктуирующее поле начинает сильно укорачивать время поперечной релаксации ядер. Проявляется это в виде пика в скорости поперечной релаксации T_2^{-1} (при $T = 10\text{-}14$ К). При более низких температурах электронные спины «замерзают», но происходит это, видимо, хаотично, без какого-либо упорядочения, характерного, например, для антиферромагнетиков.

В самом деле, магнитная медь Cu^{2+} не образует регулярной решетки, поскольку только 2 из 6 кристаллографически эквивалентных ионов меди, входящих в лавесовский полиэдр, магнитны, а их местоположение, благодаря флуктуациям, случайно. В этом случае естественно ожидать, что обменные взаимодействия между магнитными ионами меди, имеющие различную величину в зависимости от взаимного расположения этих ионов, могут при низких температурах привести к замерзанию магнитных моментов меди в виде беспорядочного магнитного образования (в рамках лавесовского полиэдра), похожего на спиновое стекло. Внутренние локальные поля на соседних ядрах меди Cu^{1+} в таком случае будут иметь разброс. Отсюда следует ожидать значительное уширение линии ЯКР, что и наблюдается при $T < T_{PT}$. Дополнительной причиной значительного уширения могут быть ян-теллеровские кристаллические искажения, обусловленные стремлением ионов Cu^{2+} понизить симметрию своего локального окружения. Если основываться на данной модели миграции спинов парамагнитной меди Cu^{2+} по позициям меди $\text{Cu}(\text{II})$ в кластерах Cu_6S_{13} , следует признать, что при высоких температурах число электронных дырок в ионных остовах $\text{Cu}(\text{II})$ не постоянно в связи с быстрыми переходами $\text{Cu}^{1+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$. Такое представление фактически означает существование неоднородной валентности меди (согласно определению [19]).

Описанная выше картина дает качественное представление о процессах электронной динамики в лавесовских полиэдрах. В этом контексте в диссертации рассматриваются работы, посвященные строгим квантово-механическим расчетам распределения электронной плотности в смешанно-валентных кластерах, составленных из металлов 3d-группы [20]. В качестве примера приводится двумерная система из трех гетеровалентных ионов железа Fe (формально $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$) в кластерах $[\text{Fe}_3\text{S}_4]^0$. Показано, например, что в таких системах необходимо учитывать: а) суперобменное, б) двойное обменное и в) вибронное взаимодействия. Проводятся параллели между кластерами $[\text{Fe}_3\text{S}_4]^0$ и Cu_6S_{13} . Предполагается, что лавесовские полиэдры Cu_6S_{13} представляют собой похожие, но значительно более сложные трехмерные наноскопические системы, существующие в каркасной структуре халькогенидов группы теннантита в качестве квазиавтономных образований.

Четвертая глава посвящена исследованию методом ЯКР ультрадисперсных частиц бинарных сульфидов меди, образовавшихся в процессе жизнедеятельности бактерий в органических остатках (в частности, фрагментах древесины). В разделе 4.1 указывается, что данная работа представляет и научный, и практический интерес. С одной стороны, на этом примере демонстрируются возможности спектроскопии ЯКР как одного из методов микро- и нанодиагностики. С другой стороны, полученные экспериментальные данные по ЯКР могут позволить разрешить отдельные вопросы биогенного рудообразования, что будет способствовать разработке новых подходов к прогнозу и направлениям поиска месторождений полезных ископаемых.

Раздел 4.2 описывает происхождение и характеристику объектов исследования. Процесс фоссилизации (латин.: окаменение) органического

вещества растительного и животного происхождения широко распространен в так называемых осадочных отложениях. Одной из форм фоссилизации является минерализация растительных остатков. При этом важное значение имеет выяснение способов замещения органического вещества минеральными агрегатами. Характер и способы замещения органической ткани различными минералами зависит от геохимических условий и конкретной физической обстановки. Из-за многообразия проявления механизмы и детали этого процесса еще недостаточно изучены и, по всей видимости, могут существенно различаться в каждом конкретном случае. Особый интерес представляют процессы замещения органических остатков сульфидными минералами в результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий, что при благоприятных условиях приводит к образованию месторождений металлов в осадочных отложениях.

В нашем случае, объектами исследования послужили обломки фоссилизированной древесины, которые были отобраны из вскрытого карьера Сармановского рудопоявления (восток Татарстана). Согласно некоторым представлениям [21], образование медной минерализации происходило при взаимодействии ионов меди с серой, высвобождающейся из сульфат-иона сульфатредуцирующих бактерий, и последующего ее осаждения в виде сульфидов меди по реакции типа $\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{CuS} + 4\text{H}_2\text{O}$, формировавшие, в свою очередь, агрегатные скопления. Местом локализации бактерий служили органические остатки, в частности, фрагменты древесины. Предполагается также, что бактериальная сульфат-редукция в органических остатках могла приводить к образованию частиц сульфидов меди в ультрадисперсном и нанодисперсном масштабах. Указывается [21], что сульфиды меди могли выделяться в форме нестехиометрических модификаций с различными соотношениями меди и серы в формуле соединения (Cu_{1+x}S , $0 \leq x \leq 1$). Позднее в результате перекристаллизации минеральный состав сульфидных агрегатов мог эволюционировать до халькозина (Cu_2S) и ковеллина (CuS) с сохранением при этом ультрадисперсного состояния основной массы.

Для исследования были выбраны три образца фрагментов ископаемой оруденелой древесины (6с, 4с и 2х), которые, как предполагалось, содержали бинарные халькогениды с общей химической формулой Cu_{1+x}S ($0 \leq x \leq 1$).

В разделе 4.3 формулируются основные цели и задачи исследований биоминералов. Отмечаются три обстоятельства. Во-первых, многие бинарные халькогениды Cu_{1+x}S ($0 \leq x \leq 1$) с трудом поддаются точной идентификации по оптическим свойствам и легко могут быть пропущены, если основываться только на данных рентгеновского анализа [22]. Во-вторых, рентгенофазовый анализ, выполненный по указанным трем образцам, показал чрезвычайно малое количество или полное отсутствие кристаллических фаз сульфидов меди. На дифрактограммах при этом обнаруживается высокий уровень фона, обусловленный большим количеством рентгеноаморфной фазы (до 70-80% от объема пробы). При наблюдении под растровым электронным микроскопом с увеличением до 2000 раз сульфидные выделения, замещающие растительную ткань, выглядят как землистая масса без видимых минеральных зерен. Можно

предположить, что рентгеноаморфная фаза представлена ультрадисперсными частицами сульфидов меди с размерами, не позволяющими определить их дифракционными методами, т.е. размер ультрадисперсных частиц составляет, самое большее, несколько сотен Å (до 100 нм). В-третьих, из всех известных бинарных сульфидов Cu_{1+x}S ($0 \leq x \leq 1$) на данный момент исследованными методом ЯКР в той или иной степени являются только четыре: ковеллин CuS (Глава 2), джирит $\text{Cu}_{\approx 1.6}\text{S}$ [23], халькозин Cu_2S [24] и, возможно, джарлеит $\text{Cu}_{\approx 1.96}\text{S}$ [25].

В разделе 4.4 приводятся экспериментальные результаты, полученные при исследовании биоминералов. Поиск сигналов ЯКР, произведенный в образцах 6с, 4с и 2х в диапазоне частот от 13 МГц до 18÷20 МГц при температуре 4.2 К, оказался успешным (рис. 9). Во всех исследованных образцах обращает на себя внимание наличие двух ярко выраженных линий на частотах около 14,89 и 13,78 МГц. Эти линии соответствуют сигналам ЯКР меди ($^{63,65}\text{Cu}$) и принадлежат ковеллину CuS (Глава 2).

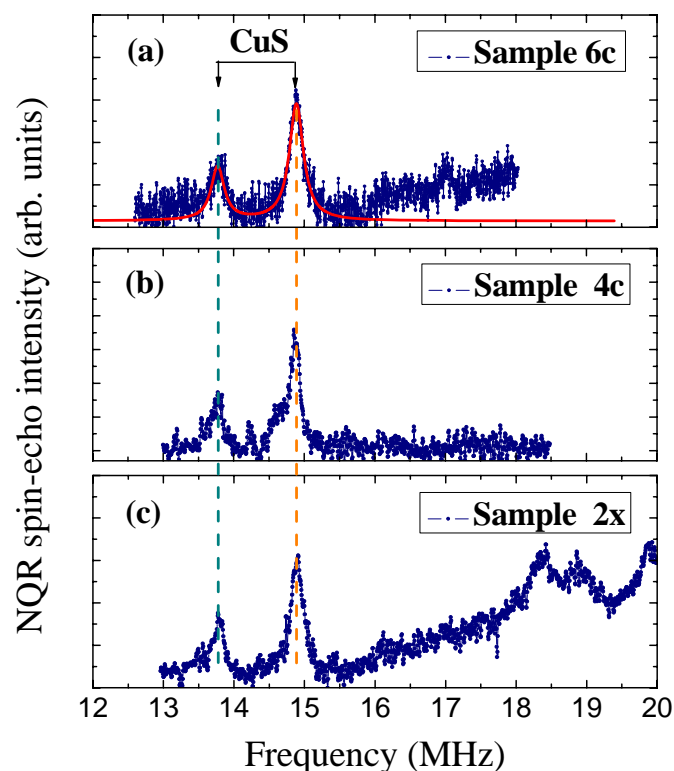


Рис. 9. Спектры ЯКР образцов 6с, 4с и 2х при температуре 4.2 К. Пунктирные линии показывают положения сигналов ЯКР меди, принадлежащих фазе ковеллина CuS . Сплошная линия показывает аппроксимацию спектра CuS с помощью функции, содержащей две кривые лоренцевой формы.

Кроме того, в образцах 6с и 2х выявлено существование дополнительных сигналов ЯКР выше 16 МГц. Данный факт указывает на присутствие в них, как минимум, еще одной структурной фазы (предположительно, халькозина Cu_2S). Сравнение спектров ЯКР ковеллина CuS (рис. 2) и образцов, содержащих данный сульфид в ультрадисперсном состоянии (рис. 9), выявило в последних

незначительный сдвиг сигналов ЯКР меди в более высокочастотную область приблизительно на $5 \div 10$ кГц и значительное уширение линий, приблизительно на 100 кГц. При этом механизм уширения, как следует из оценки отношения ширин линий двух изотопов меди, имеет квадрупольную природу. В то же время, скорости ядерной спин-решеточной релаксации меди ^{63}Cu в искусственном и природных образцах, содержащих ультрадисперсные частицы, в пределах точности измерений совпадают и равны $1,7 \div 1,9 \text{ с}^{-1}$ при $T = 4.2 \text{ К}$.

В разделе 4.5 дается анализ и обсуждение влияния размеров ультрадисперсных частиц ковеллина CuS на ширину линий спектров ЯКР. Из всех параметров ЯКР, характеризующих спектр ковеллина в образцах бс, 4с и 2х, только ширина линии ЯКР имеет заметное отклонение от значений, которые наблюдаются в искусственном и природном образцах (Глава 2). Действительно, ширина линии ЯКР $^{63}\text{Cu}(1)$ для искусственного CuS при температуре 4.2 К составляет около 110 кГц, при этом ширина линии ЯКР $^{63}\text{Cu}(1)$ для природного образца при той же температуре немногим больше и равна 130 кГц. В то же время, ширина линий ковеллина в образцах бс, 4с и 2х, содержащих частицы CuS в ультрадисперсном состоянии, составляет около 210 кГц. Квадрупольный характер уширения линий спектра ковеллина CuS в этих образцах исключает участие возможных магнитных примесей в качестве источников данного уширения. В диссертации приводятся несколько аргументов в пользу того, что эффект уширения является характерной чертой ультрадисперсных частиц и обусловлен специфическими кристаллическими дефектами приповерхностного слоя кристаллитов, который занимает значительную часть объема этих частиц.

ВЫВОДЫ

1. Халькогениды со структурой теннантита:

Впервые экспериментально обнаружены и исследованы спектры ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ в природных образцах халькогенидов группы теннантита $\text{Cu}_{12}[\text{As}, \text{Sb}]_4\text{S}_{13}$ ($^{63}\nu_Q = 21.81 \text{ МГц}$ при $T = 77 \text{ К}$). Установлено, что спектры принадлежат ядрам меди, локализованным в тригональных комплексах $[\text{Cu}(\text{I})\text{S}_3]$ лавесовских полиэдров Cu_6S_{13} структуры. Проведены подробные исследования температурных зависимостей частоты ЯКР и ширины линии ЯКР меди, скоростей ядерной спин-решеточной релаксации меди и ядерной поперечной релаксации в диапазоне температур 4.2-210 К. Температурный ход частоты ЯКР и ширины линии четко демонстрируют фазовый переход при $T_{PT} = 65 \text{ К}$. Релаксационные параметры свидетельствуют о существовании в электронной структуре флуктуирующих полей, обусловленных внутренними движениями с энергией активации $E_{ACT} = 65 \text{ К}$. Предложена модель, согласно которой флуктуации обусловлены неоднородным распределением электронной плотности в кластерах Cu_6S_{13} . Основной аспект при этом рассмотрении заключается в том, что при высоких температурах ($T > 65 \text{ К}$) электронные дырки, определяющие парамагнетизм двухвалентной меди, относительно равномерно распределены в пределах кластера и мигрируют по всем шести эквивалентным позициям меди. При понижении температуры ($T < 65 \text{ К}$) частота

флуктуации уменьшается, и электронные дырки начинают постепенно замерзать. При низких температурах происходит окончательное замерзание электронных магнитных моментов меди (спинов) в виде беспорядочного магнитного образования, напоминающего по своим свойствам спиновое стекло.

По материалам данной главы опубликованы работы [A1, A2, A3, A5].

2. Халькогениды со структурой ковеллина:

Экспериментально обнаружены и исследованы спектры ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ в природном и искусственном образцах бинарного халькогенида CuS (ковеллина), при этом низкочастотные сигналы ЯКР были найдены впервые ($^{63}\nu_Q = 1.87$ МГц при $T = 4.2$ К). Достоверно установлено, что высокочастотные спектры принадлежат ядрам меди, локализованной в тригональных комплексах $\text{Cu}(1)\text{S}_3$, а низкочастотные спектры соответствуют меди, расположенной в тетраэдрических комплексах $\text{Cu}(2)\text{S}_4$. Наблюдение сигналов ЯКР $^{63,65}\text{Cu}(2)$ при $T < T_{PT}$ является прямым свидетельством существования структурных искажений комплексов $\text{Cu}(2)\text{S}_4$. Анализ полученных результатов показывает, что решеточный вклад является доминирующим в формировании ГЭП на ядрах $\text{Cu}(2)$, однако при рассмотрении ГЭП на ядрах $\text{Cu}(1)$ необходимо принимать во внимание одновременно два близких по значению вклада: и решеточный, и валентный. Для интерпретации природы ГЭП на ядрах $\text{Cu}(1)$ предложен сценарий перераспределения электронной плотности между валентными орбиталями меди $\text{Cu}(1)$. Проведены тщательные и подробные исследования температурных зависимостей частоты ЯКР и ядерной спин-решеточной релаксации меди $\text{Cu}(1)$ в обоих образцах в диапазоне температур 1.5-300 К. Впервые изучены температурные зависимости ширины линии ЯКР меди $\text{Cu}(1)$ в диапазоне 1.5-300 К и ядерной спин-решеточной релаксации меди $\text{Cu}(2)$ в диапазоне 4.2-30 К. Температурный ход частоты ЯКР, ширины линии и спин-решеточной релаксации меди $\text{Cu}(1)$ демонстрируют существование структурного фазового перехода при $T_{PT} = 55$ К. Исходя из данных по спин-решеточной релаксации и магнитному сдвигу обоих ядер $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$, показано, что ковеллин CuS не может рассматриваться как металл в «простом» приближении, при котором волновая функция, описывающая состояние системы, имеет ярко выраженный s -характер; его зонная структура сложна и характеризуется наличием как минимум двух зон s - и d -типа. Экспериментально установлено, что при температурах $T < T_{PT}$, где наблюдается квазидвумерная проводимость в направлении, перпендикулярном оси c , зона проводимости для электронов (дырок), вызывающих релаксацию ядер $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$, является общей. Валентное состояние обоих ионов $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ в ковеллине не может быть описано в рамках строго одновалентной Cu^{1+} или двухвалентной меди Cu^{2+} ; эти ионы находятся в промежуточном состоянии, при котором в ионном остове имеется в среднем не целое (дробное) число электронов n_d . Температурные зависимости спин-решеточной релаксации обоих ядер меди $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ указывают на зарождение в электронном спектре ковеллина энергетической щели при $T < T_{PT}$. Выдвинуто предположение о появлении в ковеллине волн зарядовой плотности (ВЗП), которые могут быть

ответственны за существование неустойчивой валентности меди и появление энергетической щели.

По материалам данной главы опубликованы статьи [[A4](#), [A5](#)].

3. Ультрадисперсные частицы биоминералов бинарных халькогенидов:

Методом ЯКР впервые исследованы образцы фоссилизированной древесины, содержащие ультрадисперсные частицы некоторых бинарных халькогенидов меди системы Cu_{1+x}S ($0 \leq x \leq 1$).

Экспериментально подтверждено наличие в изученных образцах стехиометрического сульфида $\text{Cu}_{1.00}\text{S}$ (ковеллина). Выявлено значительное уширение линий спектра ЯКР данного соединения по сравнению с ширинами линий ЯКР эталонных образцов. Для объяснения этого эффекта предложена модель, согласно которой подобное уширение обусловлено размерами частиц ковеллина, т.е. является характерным признаком дисперсного состояния данного сульфида.

Экспериментальное обнаружение ковеллина $\text{Cu}_{1.00}\text{S}$ в образцах фоссилизированной древесины из месторождений Волго-Уральского региона подтверждает теоретическую модель о микробактериальном механизме сульфидной минерализации. Согласно этой теории бактериальная сульфат-редукция в органических остатках первоначально приводила к образованию множества ультрадисперсных (в том числе, наноразмерных) частиц нестехиометрических модификаций сульфидов меди Cu_{1+x}S ($0 < x < 1$), сформировавших в растительных клетках агрегатные скопления. Позднее, в результате перекристаллизации, минеральный состав сульфидных агрегатов эволюционировал до стабильных стехиометрических фаз ковеллина $\text{Cu}_{1.00}\text{S}$ и халькозина $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ с сохранением при этом ультрадисперсного состояния основной массы.

По материалам данной главы опубликована работа [[A6](#)].

Подготовка диссертации осуществлена при поддержке гранта МОН РФ (РНП – № 2.1.1/2985), результаты работы отражены в соответствующих научных отчетах. Исследования частично поддержаны грантами РФФИ (№ 06-02-17197-а) и МОН РФ (РНП – № 2.1.1/6183). Автор за выполнение данной работы отмечен Медалью Российской академии наук, молодежной научной премией Академии наук Республики Татарстан, молодежной научной премией им. Е.К. Завойского, премией Российского минералогического общества. Результаты данной работы получили отклик в работах [[26](#),[27](#)].

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [[A1](#)] Gainov, R.R. Evidence for low-temperature internal dynamics in $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ according to copper NQR and nuclear relaxation / R.R. Gainov, A.V. Dooglav, I.N. Pen'kov // **Solid State Commun.** – 2006. – V.140. – P.544-548.
- [[A2](#)] Gainov, R.R. Copper valence, structural separation and lattice dynamics in tennantite (fahlore): NMR, NQR and SQUID studies / R.R. Gainov, A.V.

- Dooglav, I.N. Pen'kov, I.R. Mukhamedshin, A.V. Savinkov, N.N. Mozgova // **Phys. Chem. Miner.** – 2008. – V.35. – P.37-48.
- [A3] Orlova, A.Yu. Copper NQR studies of Ag-doped ternary sulfide $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (tennantite) / A.Yu. Orlova, R.R. Gainov, A.V. Dooglav, I.N. Pen'kov, N.N. Mozgova // **Magn. Reson. Solids** (Electronic J.) – 2008. – V.10. – P.6-10.
- [A4] Gainov, R.R. Phase transition and anomalous electronic behavior in the layered superconductor CuS probed by NQR / R.R. Gainov, A.V. Dooglav, I.N. Pen'kov, I.R. Mukhamedshin, N.N. Mozgova, I.A. Evlampiev, I.A. Bryzgalov // **Phys. Rev. B.** – 2009. – V.79. – P.075115
- [A5] Gainov, R.R. Contribution of copper NQR spectroscopy to the geological studies of complex sulfides and oxides / R.R. Gainov, A.V. Dooglav, I.N. Pen'kov, I.R. Mukhamedshin, N.N. Mozgova, I.A. Evlampiev, A.Yu. Orlova // Book series: **NATO Science for Piece and Security Series B - Physics and Biophysics** (ed. by J. Fraissard and O. Lapina, Springer-Verlag). – 2009. – P.271-287.
- [A6] Хасанов, Р.Р. Механизмы замещения сульфидами меди растительных остатков пермских отложений Вятско-Камской меденосной полосы / Р.Р. Хасанов, Р.Р. Гайнов, Е.С. Варламова, А.Ф. Исламов // **Учен. Зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.** – 2009. – Т.151. – кн.4. – С.162-169.
- [A7] Пеньков, И.Н. Новые данные о структуре и физических свойствах минералов группы тетраэдрита, полученные методом ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ / И.Н. Пеньков, Р.Р. Гайнов, А.В. Дуглав // Международная научная конференция «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов»: Материалы конф. – 27-29 сентября 2005 г. – Казань. – С.196-198.
- [A8] Гайнов, Р.Р. Исследование процессов спиновой динамики в природных минералах группы тетраэдрита методом ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$. / Р.Р. Гайнов // IX Всероссийская молодежная научная школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений»: Труды школы – 13-18 июня 2005 г. – Казань. – С.49-52.
- [A9] Гайнов, Р.Р. Спиновая динамика в $\text{Cu}_{10}\text{Hg}_2(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}$: исследование методом ЯКР меди / Р.Р. Гайнов, А.В. Дуглав, И.Н. Пеньков // VII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века»: Тезисы конф. – 26-27 апреля 2007 г. – Казань. – С.36.
- [A10] Gainov, R.R. Copper NQR studies of Ag-doped ternary sulfide $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ (tennantite) / R.R. Gainov, A.Yu. Orlova, A.V. Dooglav, I.N. Pen'kov, N.N. Mozgova // XI International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application”: Book of Abstracts – 23-28 September 2007. – Kazan. – P.64-68.
- [A11] Gainov, R.R. New data on copper NQR line width and nuclear relaxation in covellite / R.R. Gainov, A.V. Dooglav, I.N. Pen'kov, I.A. Evlampiev, N.N. Mozgova // International conference “Modern development of magnetic resonance”: Book of Abstracts – 24-29 September 2007. – Kazan. – P.160-161.

- [A12] Gainov, R.R. Contribution of NQR-spectroscopy in studies of some complex sulfides / R.R. Gainov, A.V. Dooglav, I.N. Pen'kov, I.A. Evlampiev, A.Yu. Orlova // IV international conference "Magnetic Resonance for the Future" (EUROMAR-2008): Book of Abstracts – 6-11 July 2008. – St. Petersburg. – P.58.
- [A13] Гайнов, Р.Р. Исследование сложных медьсодержащих халькогенидов методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) / Р.Р. Гайнов // Научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Наука и инновации в решении актуальных проблем города»: Материалы конф. – 11-12 декабря, 2008 г. – Казань. – С.13.
- [A14] Варламова, Е.С. ЯКР-спектроскопия сульфидов меди из гидrogenных осадочных руд вятско-камской меденосной полосы. / Е.С. Варламова, Р.Р. Гайнов, А.Ю. Орлова // Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования»: Материалы конф. – 16-20 марта 2009. – Миасс. – С.97-99.
- [A15] Гайнов, Р.Р. Применение ЯКР-спектроскопии в исследованиях медьсодержащих сульфидов: физические и геологические аспекты / Р.Р. Гайнов // Российская научно-прикладная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Планета Земля: актуальные вопросы геологии глазами молодых ученых и студентов»: Материалы конф. – 6-7 апреля 2009 г. – Москва. – Т.2. – С.26-27.
- [A16] Gainov, R.R. Application of NQR-spectroscopy in studies of copper-bearing sulfides / R.R. Gainov // XII International Youth Scientific School "Actual problems of magnetic resonance and its application": Book of Abstracts, 5-9 October 2009. – Kazan. – P.53-54.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. **Makovicky, E.** Crystal structures of sulfides and other chalcogenides / E. Makovicky // Rev. Mineral. Geochem. – 2006. – V.61. – P.7-125.
2. **Pearce, C.I.** Electrical and magnetic properties of sulfides / C.I. Pearce, R.A.D. Pattick, D.J. Vaughan // Rev. Mineral. Geochem. – 2006. – V.61. – P.127-180.
3. **Абрикосов, Н.Х.** Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, Е.Н. Чижевская – М.: Наука, 1975. – 220 с.
4. **Гречишкин, В.С.** Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах / В.С. Гречишкин – М.: Наука, 1973. – 263 с.
5. **Сафин, И.А.** Ядерный квадрупольный резонанс в соединениях азота / И.А. Сафин, Д.Я. Осокин – М.: Наука, 1977. – 263 с.
6. **Бузник, В.М.** Ядерный резонанс в ионных кристаллах / В.М. Бузник – Н.: Наука, 1981. – 225 с.
7. **Поваренных, А.С.** Кристаллохимическая классификация минеральных видов / А.С. Поваренных – К.: Наукова Думка, 1966. – 547 с.

8. **Fjellvag, H.** Low-temperature structural distortion in CuS / H. Fjellvag, F. Gronvold, S. Stolen, A.F. Andresen, R. Muller-Kafer, A. Simon // *Z. Kristallogr.* – 1988. – V.184. – P.111-121.
9. **Itoh, Y.** Cu NMR and NQR study of CuS / Y. Itoh, A. Hayashi, H. Yamagata, M. Matsumura, K. Koga, Y. Ueda // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1996. – V.65. – P.1953-1956.
10. **Saito, S.-h.** ^{63}Cu NMR studies of copper sulfide / S.-h. Saito, H. Kishi, K. Nie, H. Nakamaru, F. Wagatsuma, T. Shinohara // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V.55. – 21. – P.14527-14535.
11. **Винтер, Ж.** Магнитный резонанс в металлах / Ж. Винтер; пер. с англ. под ред. Г.В. Скроцкого – М.: Мир, 1976. – 288 с.
12. **Садовский, М.В.** Псевдощель в высокотемпературных сверхпроводниках / М.В. Садовский // *У.Ф.Н.* – 2001. – Т.171. – №5. – С.539-564.
13. **Gotsis, H.J.** Experimental and theoretical investigation of the crystal structure of CuS / H.J. Gotsis, A.C. Barnes, P. Strange // *J. Phys.: Condens. Matter* – 1992. – V.4. – P.10461-10468.
14. **Bastow, T.J.** ^{63}Cu NQR in copper (II) compounds / T.J. Bastow, I.D. Campbell, K.J. Whitfield // *Solid State Commun.* – 1980. – V.33. – P.399-401.
15. **Sampathkumaran, E.V.** Valence fluctuations and the temperature dependences of copper nuclear quadrupole interaction in EuCu_2Si_2 and YbCu_2Si_2 / E.V. Sampathkumaran, L.C. Gupta, R. Vijayaraghavan // *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – V.43. – P.1189-1192.
16. **Мозгова, Н.Н.** Блеклые руды / Н.Н. Мозгова, А.И. Цепин – М.: Наука, 1983. – 280 с.
17. **Wuench, B.J.** Refinement of the crystal structure of binnite, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ / B.J. Wuench, Y. Takeuchi, W. Novacky // *Z. Kristallogr.* – 1966. – V.123. – P.1–20.
18. **Fujiyama, S.** Charge freezing in the zigzag chain $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ cuprate / S. Fujiyama, M. Takigawa, S. Horii // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V.90. – P.147004.
19. **Хомский, Д.И.** Проблема промежуточной валентности / Д.И. Хомский // *У.Ф.Н.* – 1975. – Т.129. – №3. – С.443-485.
20. **Eremin, M.V.** Low-lying state of trinuclear mixed-valence cluster: $[\text{Fe}_3\text{S}_4]^0$ / M.V. Eremin, S.I. Nikitin, S.Y. Prosvirnin // *Appl. Magn. Reson.* – 2002. – V.23. – P.97-104.
21. **Габлина, И.Ф.** Минералы системы медь-сера / И.Ф. Габлина – М.: Наука, 1993. – 46 с.
22. **Габлина, И.Ф.** Особенности нестехиометрических сульфидов меди / И.Ф. Габлина, Н.Н. Мозгова, Ю.С. Бородаев // *Геол. рудн. месторождений.* – 2000. – Т.42. – №4. – С.329-349.
23. **Анашкин, В.Н.** Спектры ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ в сосуществующих ковеллине CuS и гирите $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$. / В.Н. Анашкин, Т.А. Калинина, В.Л. Матухин, И.Н. Пеньков, И.А. Сафин // *Записки Всерос. Минерал. Общ-ва.* – 1994. – №5. – С.59-63.
24. **Абдуллин, Р.С.** Спектр ЯКР ^{63}Cu в низкотемпературном халькозине, Cu_2S / Р.С. Абдуллин, В.П. Кальчев, И.Н. Пеньков // *Записки Всесоюз. Минерал. Общ-ва.* – 1988. – №1. – С.99-103.

25. **Сафонов, А.Н.** Спектры ЯКР Cu и электропроводность в соединениях $\text{Cu}_2\text{-}_x\text{S}$. / А.Н. Сафонов, А.И. Погорельцев, В.Л. Матухин, И.Ф. Габлина // Изв. вузов. Проблемы Энергетики. – 2006. – №1-2. – С.100-102.
26. **Editorial Board.** Interesting papers in other journals / Editorial Board // Economic Geology. – 2008. – V.103. – P.295-300.
27. **Friese, K.** Crystal structures of iron bearing tetrahedrite and tennantite at 25 and 250⁰C by means of Rietveld refinement of synchrotron data / K. Friese, A. Grzechnik, E. Makovicky, T. Balic-Zunic, S. Karup-Muller // Phys. Chem. Miner. – 2008. – V.35. – P.455-465.